УДК 537.2:533.922

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И ФАЗОВОГО СОСТАВА НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ TiO_2 и $x{\cdot}TiO_2+y{\cdot}SiO_2$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ НЕРАВНОВЕСНОГО ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Д.В. Пономарев, А.И. Пушкарев, Г.Е. Ремнев

ГНУ НИИ ВН при ТПУ
E-mail: aipush@mail.ru

Приведены результаты исследования нанодисперсного диоксида титана и композиционного наноразмерного порошка $x{\cdot}TiO_2+y{\cdot}SiO_2$. Порошки синтезированы в неравновесном плазмохимическом процессе, который инициируется импульсным электронным пучком. Исходная смесь содержит кислород, водород и газофазный тетрахлорид титана (или смесь тетрахлорида титана и тетрахлорида кремния). Исследовано влияние режима синтеза на распределение частиц по размеру и величину среднечислового размера порошка. Выполнен рентгенофазовый и рентгенофлуоренсцентный анализ порошков. Показано, что процесс синтеза носит объемный характер. Произведен расчет затрат энергии электрофизической установки на синтез нанопорошка.

Введение

Диоксид титана является одним из важнейших неорганических материалов, уникальные свойства которого позволяют определять технический прогресс во многих секторах мировой экономики. Мировое потребление TiO_2 в 2001 г., превысило 4 млн т. Наиболее распространенные способы получения диоксида титана (сульфатный и хлорный) являются экологически опасными, поэтому в последние годы ведутся исследования по поиску альтернативных способов синтеза ультрадисперсного TiO_2. Кроме способа плазменного гидролиза четыреххлористого титана известен способ получения порошка TiO_2 путем термического разложения газофазных металлорганических соединений в реакторе при воздействии плазмы [1]. Проведены исследования синтеза нанодисперсного диоксида титана при лазерном испарении [2], механическом измельчении [3], золь-гель синтез [4] и другие методы.

Перспективно использование неравновесных плазмохимических процессов для синтеза оксидов. Неравновесный характер процесса синтеза позволяет значительно снизить энергозатраты на проведение реакции. Например, в неравновесном плазмохимическом процессе, инициируемом импульсным электронным пучком, ранее был синтезирован нанодисперсный диоксид кремния [5, 6]. Энергозатраты электрофизической установки на конверсию тетрахлорида кремния не превышали 0,02 эВ/молекулу. Цель представленной работы – исследование нанодисперсных порошков TiO_2 и $x{\cdot}TiO_2+y{\cdot}SiO_2$, полученных в неравновесном процессе, инициируемом импульсным электронным пучком.

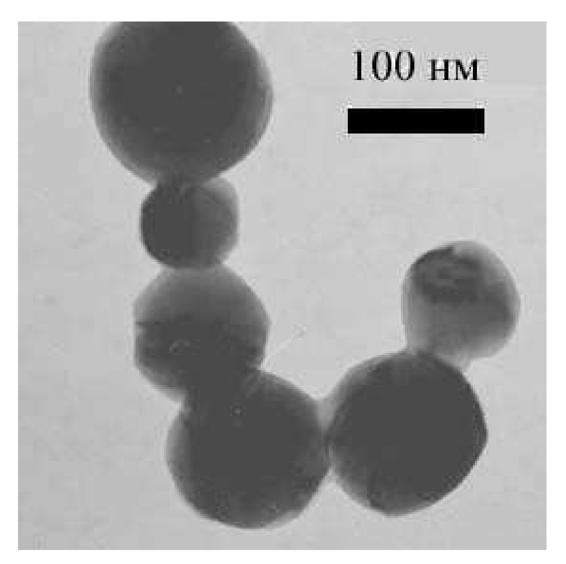
1. Экспериментальная установка и метод синтеза

Исследования выполнены на специализированном импульсном электронном ускорителе ТЭУ-500 [7, 8]. Параметры электронного пучка: энергия электронов 450...500 кэВ, длительность импульса на полувысоте 60 нс, энергия в импульсе 100 Дж, частота следования импульсов 0,5 Гц, диаметр пучка 5 см. Реактор – цилиндр из кварцевого стекла с внутренним диаметром 14 см и объемом 6 л. Наноразмерный диоксид титана синтезировали при инжекции импульсного электронного пучка в газофазную смесь тетрахлорида титана, кислорода и водорода. Для исследований использовали химически чистый тетрахлорид титана, технический кислород и водород. Реактор прогревали до температуры 90 °С и перед напуском смеси газов откачивали до давления ~1 Па. Полная конверсия тетрахлорида титана происходила за один импульс электронного пучка. Энергозатраты электронного пучка на конверсию тетрахлорида титана составили 2,2 кДж/моль. Процесс деструкции тетрахлорида титана в смеси с водородом и кислородом при инжекции импульсного электронного пучка носил взрывной характер. Это вместе с наличием нижнего предела воспламенения (по давлению) реагентной смеси и низкими энергозатратами указывает на цепной разветвленный характер процесса синтеза диоксида титана при конверсии $TiCl_4$ в смеси с кислородом и водородом.

2. Исследование геометрического размера наночастиц TiO_2

Выполненные исследования показали, что при конверсии тетрахлорида титана в цепном плазмохимическом процессе, инициируемом импульсным электронным пучком, образуется наноразмерный диоксид титана. Размер частиц порошка диоксида титана определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-100CXII. На рис. 1 показана фотография порошка и распределение частиц по геометрическому размеру (выборка более 1000 измерений). Размер частиц составлял от 90 до 200 нм.

Выполненные исследования показали, что размер частиц полученного порошка зависит от режима синтеза. Уменьшение концентрации тетрахлорида титана в исходной смеси, добавление буферного газа приводит к снижению среднечислового размера частиц до 30...40 нм. Это указывает на объемный характер процесса синтеза. Важно отметить, что синтезированные нанодисперсные частицы не имеют внутренних полостей.



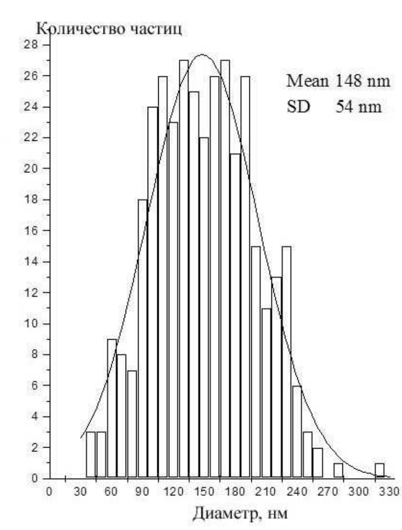


Рис. 1. *Фотография, полученная на ПЭМ, и гистограмма распределения по размеру частиц синтезированного нанодисперсного диоксида титана. Исходная смесь в ммоль: $H_2 + O_2 + TiCl_4$ (50:25:10). Среднечисловой размер частиц 148 нм*

3. Рентгенофазовый анализ диоксида титана

Выполненные исследования показали, что в наших экспериментальных условиях формируется кристаллическая структура диоксида титана, причем тип кристаллической решетки (анатаз или рутил) определяется условиями синтеза (состав реагентной смеси, суммарное давление и др.). На рис. 2 приведена рентгенограмма нанодисперсного порошка диоксида титана.

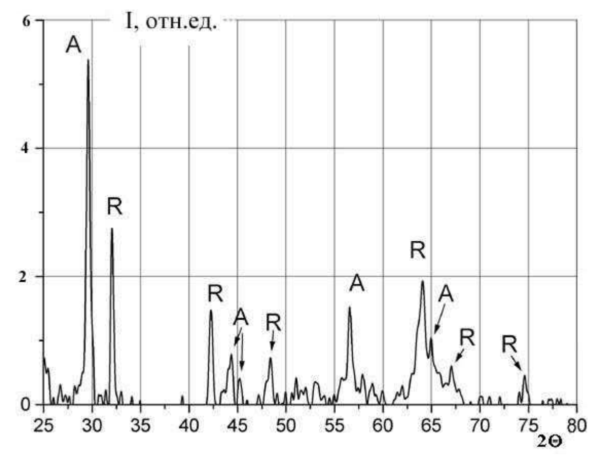


Рис. 2. *Рентгенограмма нанодисперсного порошка диоксида титана (A — анатаз, R — рутил)*

Разработанный метод позволяет управлять соотношением кристаллических фаз в синтезированном порошке путем изменения исходного состава реагентной смеси. В табл. 1 приведены данные по соотношению фаз рутила и анатаза для разных образцов TiO_2. Исходная газофазная смесь в ммоль: H_2+O_2+$TiCl_4$ (50:25:*n*)

Относительное содержание кристаллических фаз TiO_2 определяли суммированием площадей соответствующих пиков рентгенограмм. В табл. 1 приведены также значения степени совпадения рентгенограммы нанодисперсного порошка диоксида титана с соответствующими табличными данными (21-1275 для анатаза и 21-1276 для рутила).

Таблица 1. *Результаты рентгенофазового анализа нанодисперсного диоксида титана*

Образец	Концентрация *n* $TiCl_4$, ммоль	Рутил, %	Анатаз, %	% совпадения
2	5	93	7	92
4	5	90	10	84...86
6	10	86	14	85
18	15	33	67	80
11	10 (+Ar)	39	61	85

Результаты исследований показали, что увеличение концентрации тетрахлорида титана в исходной смеси или добавление инертного газа (аргона) ведет к формированию преимущественно решетки анатаз.

4. Химический состав синтезированного порошка TiO_2

Для определения химического состава синтезированного порошка был выполнен рентгенолюминесцентный анализ на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре "Oxford ED2000". Результаты анализа приведены в табл. 2. Данная установка позволяет регистрировать элементы с порядковым номером в Периодической таблице более 10, поэтому содержание кислорода не определялось.

Таблица 2. *Химический состав нанопорошка диоксида титана*

Элемент	Содержание, мас. %	Элемент	Содержание, мас. %
Ti	99,09±0,08	Fe	0,48±0,04
Si	0,24±0,04	Cu	0,03±0,01
Cr	0,10±0,01	Zn	0,03±0,01

С учетом содержания кислорода в синтезированном порошке диоксида титана расчетная концентрация примесей не превышает 0,6 %.

5. Морфология частиц нанодисперсного диоксида титана

Форма и структура наноразмерных частиц синтезированного диоксида титана также зависела от условий синтеза. При низкой концентрации тетрахлорида титана в исходной реагентной смеси частицы TiO_2 имели шестигранное ядро с характерной столбчатой оболочкой (рис. 3, *а*). При увеличении концентрации тетрахлорида титана в исходной смеси наиболее характерная форма частиц TiO_2 – круглая, их поверхность покрыта более мелкими круглыми частицами (рис. 3, *б*). Дальнейшее увеличение содержания $TiCl_4$ в исходной смеси ведет к образованию частиц с шестигранной и кубической огранкой и чистой поверхностью (рис. 3, *в*).

6. Синтез композиционных нанодисперсных оксидов $x{\cdot}TiO_2{+}y{\cdot}SiO_2$

С целью определения возможности одновременного синтеза нанодисперсных оксидов разных материалов были выполнены эксперименты по возбуждению импульсным электронным пучком газофазной смеси кислорода, водорода, тетрахлорида титана и тетрахлорсилана. Для получения композиционных оксидов использовали технический тетрахлорсилан. Условия синтеза были аналогичны условиям в экспериментах по получению наноразмерного диоксида титана. После инжекции электронного пучка в смесь в ммоль: $H_2 + O_2 + SiCl_4 + TiCl_4$ (50:25:17:10) в реакционной камере образовывался нанодисперсный порошок. На рис. 4 приведена фотография порошка, полученная на ПЭМ, и гистограмма распределения частиц по размеру. Следует отметить снижение среднечислового размера частиц композиционного порошка по сравнению с чистым наноразмерным диоксидом титана. Это может быть связано с изменением условий коагуляции образующихся частиц при введении нового материала.

Химический состав синтезированного композиционного порошка был определен на рентгенофлуоресцентном спектрометре "Oxford ED2000". Результаты анализа приведены в табл. 3.

Таблица 3. *Химический состав композиционного порошка $x{\cdot}TiO_2{+}y{\cdot}SiO_2$*

Элемент	Содержание, мас. %	Элемент	Содержание, мас. %
Si	55,90±0,08	Mn	0,049±0,01
Ti	43,58±0,01	Cu	0,040±0,01
Fe	0,225±0,01	Zn	0,040±0,01
Cr	0,100±0,01		

С учетом содержания кислорода в синтезированном композиционном порошке расчетная концентрация примесей не превышает 0,4 %.

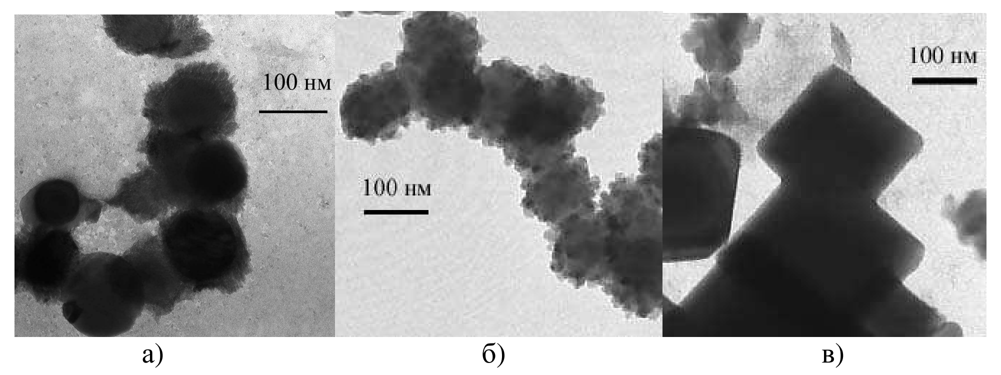


Рис. 3. *Фотография частиц синтезированного диоксида титана при разной концентрации тетрахлорида титана в исходной смеси, ммоль: а) 5, б) 10, в) 15*

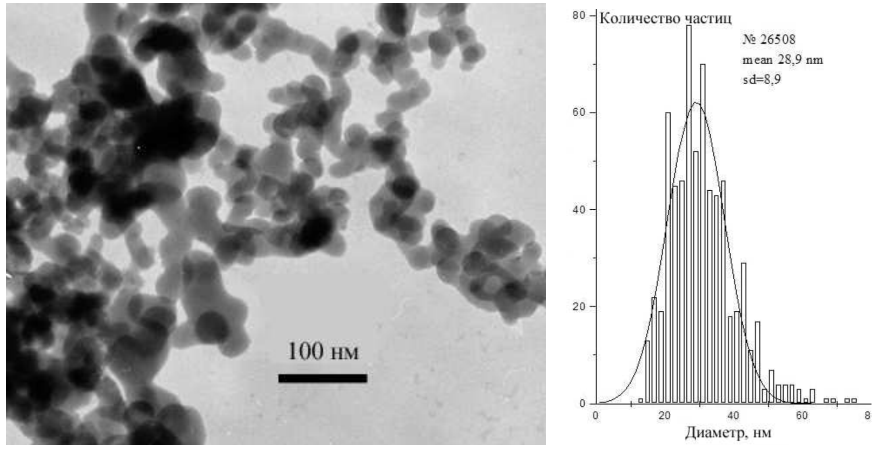


Рис. 4. *Фотография и гистограмма распределения размеров порошка $x{\cdot}TiO_2{+}y{\cdot}SiO_2$. Среднечисловой размер 29 нм*

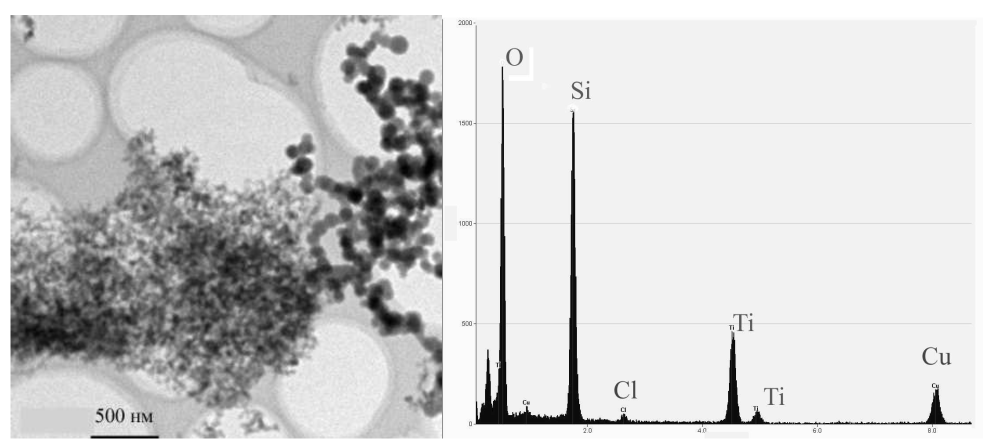


Рис. 5. Фотография, полученная на ПЭМ, и EDX-спектр порошка $x{\cdot}TiO_2+y{\cdot}SiO_2$. Большие и малые наночастицы вместе

Рентгенофазовый анализ синтезированного композиционного наноразмерного порошка показал, что в отличие от чистого порошка диоксида кремния и композиционного наноразмерного порошка Si-C-O_x [9], композиционный нанопорошок $x{\cdot}TiO_2+y{\cdot}SiO_2$ имеет кристаллическую структуру. Кристаллическая структура синтезированного порошка хорошо описывается композицией двух типов решеток, характерных для чистого диоксида титана (рутил и анатаз).

Разработанный метод плазмохимического синтеза обеспечивает сохранение химического состава для синтезированных наноразмерных частиц разного размера. На рис. 5 приведена фотография порошка $x{\cdot}TiO_2+y{\cdot}SiO_2$ и суммарный EDX-спектр, полученный методом энергодисперсионного анализа рентгеновских лучей больших (более 100 нм) и малых (20...40 нм) частиц. Для больших и малых наночастиц $x{\cdot}TiO_2+y{\cdot}SiO_2$ EDX-спектры были сняты отдельно, площади соответствующих пиков приведены в табл. 4.

Разработанный метод синтеза нанодисперсного диоксида титана и композиционного нанодисперсного порошка $x{\cdot}TiO_2+y{\cdot}SiO_2$ обладает высокой производительностью (1...1,1 кг/ч в расчете на конечный продукт), низкими энергозатратами по пучку (0,1...0,15 (кВт·ч)/кг). Исходная насыпная плотность нанодисперсного порошка составляла (6...10)$\cdot10^{-6}$ г/л.

Таблица 4. *Относительное содержание кислорода, кремния и титана в композиционном порошке $x{\cdot}TiO_2+y{\cdot}SiO_2$ по данным EDX-спектров*

Элемент	Суммарный спектр, %	Большие частицы, %	Малые частицы, %
O	43	41,4	44,7
Si	37,5	39,1	43
Ti	19,4	19,5	12,2

Заключение

Экспериментальные исследования показали, что в неравновесном плазмохимическом процессе, инициируемом импульсным электронным пучком, из газофазной смеси кислорода, водорода и тетрахлорида титана синтезируется нанодисперсный диоксид титана. Использование в исходной газофазной смеси хлоридов ($TiCl_4+SiCl_4$) позволяет синтезировать нанодисперсные композиционные оксиды. Нанодисперсные оксиды имеют однородный состав, частицы имеют сферическую форму с огранкой, без внутренних полостей. Изменение состава исходной реагентной смеси позволяет изменять кристаллическую структуру, форму и размер частиц синтезированного диоксида титана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li W., Ni C., Lin H., Huang C.P., Shah S. Size dependence of thermal stability of TiO_2 nanoparticles // J. Appl. Phys. – 2004. – V. 96. – № 11. – P. 6663–6668.
2. Harano A., Shimada K., Okubo T., Sadakata M. Crystal phases of TiO_2 ultrafine particles prepared by laser ablation of solid rods // J. Nanoparticle Research. – 2002. – V. 4. – № 3. – P. 215–219.
3. Gesenhues U. Substructure of titanium dioxide agglomerates from dry ball-milling experiments // J. Nanoparticle Research. – 1999. – V. 1. – № 2. – P. 223–234.
4. Zhu Y., Zhang L., Gao C., Cao L. The synthesis of nanosized TiO_2 powder using a sol-gel method with $TiCl_4$ as a precursor // J. Materials Science. – 2000. – V. 35. – № 16. – P. 4049–4054.
5. Ремнев Г.Е., Пушкарев А.И. Синтез наноразмерного диоксида кремния в цепном плазмохимическом процессе // Химия высоких энергий. – 2004. – Т. 38. – № 5. – С. 391–392.
6. Remnev G.E., Pushkarev A.I. Research of chain plasmochemical synthesis of superdispersed silicon dioxide by pulse electron beam // IEEJ Transactions on fundamentals and materials. – 2004. – V. 124. – № 6. – P. 483–486.
7. Ремнев Г.Е., Фурман Э.Г., Пушкарев А.И., Карпузов С.Б., Кондратьев Н.А., Гончаров Д.В. Импульсный сильноточный ускоритель с согласующим трансформатором // Приборы и техника эксперимента. – 2004. – № 3. – С. 130–134.
8. Remnev G.E., Furman E.G., Pushkarev A.I., Kondratiev N.A., Goncharov D.V. High-current pulsed accelerator with matched transformer: construction and exploitation characteristics // IEEJ Transactions on fundamentals and materials. – 2004. – V. 124. – № 6. – P. 491–495.
9. Ремнев Г.Е., Пушкарев А.И., Пономарев Д.В. Синтез нанодисперсных оксидов в неравновесных плазмохимических процессах, инициируемых импульсным электронным пучком // Физика низкотемпературной плазмы: Матер. Всерос. научн. конф. "ФНТП-2004". – Петрозаводск, 2004. – Т. 2. – С. 103–107.